

PCT/JP03/03590

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月 8日  
Date of Application:

REC'D 22 AUG 2003

出願番号 特願2002-198829  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-198829]

WIPO PCT

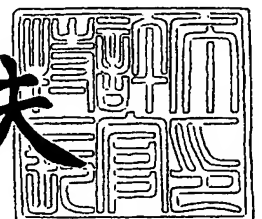
出願人 三菱樹脂株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 KP2787  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B29C 51/00  
B29C 71/02  
B29K 67/00  
C08L 67/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号  
三菱樹脂株式会社 長浜工場内

【氏名】 江川 洋介

## 【特許出願人】

【識別番号】 000006172

【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100107939

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 大島 由美子

【電話番号】 03-5287-1466

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100100413

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 渡部 温

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 072052

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107148

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性シート及びこのシートを用いた成形体とその成形体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下であることを特徴とする生分解性シート。

【請求項 2】 ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が 90℃以上であるポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下であることを特徴とする生分解性シート。

【請求項 3】 前記ポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 20%以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の生分解性シート。

【請求項 4】 前記ポリエステルがポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステルであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の生分解性シート。

【請求項 5】 前記生分解性脂肪族系ポリエステルが、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリグリコール酸、ポリエステルカーボネート、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバリレートとの共重合体、及びポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体からなる群から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 に記載の生分解性シート。

【請求項 6】 ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物からなるシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下である生分解性シートから、前記ポリエステルの融点以上、該ポリエステルの融点より 30℃高い温度未満

の成形温度で成形体を形成することを特徴とする成形体の製造方法。

【請求項 7】 前記生分解性シートから前記成形温度で成形体を形成した後、前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以上、かつ前記ポリエステル融点未満の温度で後結晶化させることを特徴とする請求項 6 記載の成形体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 記載の成形体の製造方法によって形成されたことを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性シート及び生分解性の成形体とその成形体の製造方法に関し、特に、耐熱性及び耐衝撃性を有する生分解性シート及び生分解性の成形体とその成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カップ、トレイ等の食品容器、プリスターパック、ホットフィル用容器、あるいは電子部品搬送用のトレイやキャリアテープ等の材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等が用いられてきた。これらのプラスチック材料からなる食品容器等は使い捨てにされることが多く、使用後、廃棄された後の処分が問題となっている。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂は、燃焼時の発熱量が多いので、燃焼処理中に焼却炉を傷める恐れがあり、ポリ塩化ビニルは焼却時に有害なガスを発生する。また、通常のプラスチックは、自然環境中で長期にわたって安定であり、しかも嵩比重が小さいため、ゴミ埋立処理用地の短命化を促進したり、自然環境中に投棄されると、自然の景観を損なったり、海洋生物等の生活環境を破壊する。

そのため、自然環境下で経時的に分解、消失する材料の研究、開発が活発に行われている。このような材料として注目されているのは生分解性材料であり、その 1 つとしてポリ乳酸がある。ポリ乳酸は土中や水中で加水分解や生分解によって徐々に崩壊、分解が進行し、最終的には微生物の作用によって無害な分解物と

なる。さらに、ポリ乳酸は燃焼時の発熱量が小さく、また出発原料が植物由来であるので、枯渇する石油資源に依存しなくてすむという利点がある。

しかし、ポリ乳酸は耐熱性が低いため、加熱食品を入れる容器や熱湯を注ぎ込む必要のある容器等のように、高温で使用される容器等の材料としては適していない。また、貯蔵庫の内部、輸送中のトラックや船の内部は夏期等になると高温に達することも少なくないため、ポリ乳酸から成る容器は変形したり、融着することがあった。

ポリ乳酸に耐熱性を付与する技術として、金型温度をポリ乳酸の結晶化温度の近傍（80～130℃）に保持し、金型内でポリ乳酸を高度に結晶化させる方法があるが、結晶化が完了するまで成形体を金型内で保持しなければならず、成形サイクルが通常より長くなり、製造コストが高くなる。さらに、金型を加熱する設備も必要である。また、ポリ乳酸にポリエステルを配合することによって耐熱性を付与できることが知られている。ところが、プラスチック製品の形態は多様化しており、複雑な形状のブリスターパックや、底の深い成形体も要求され、ポリ乳酸にポリエステルを配合した従来のものはかかる形状にも適応できる材料ではなかった。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、環境問題を発生しない材料からなり、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ深絞り成形体や複雑な形状のブリスター成形体を形成することが可能な生分解性シートを提供することにある。また、この生分解性シートを用いた成形体と、その成形体を製造する方法を提供することにある。

### 【0004】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂75～25質量%と、ガラス転移温度が0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル25～75質量%とを合計で100質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%以下であることを特

徴とする。

本発明の別の態様の生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が 90℃以上であるポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下であることを特徴とする。

ここで前記ポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 20%以下であることができる。

また、前記ポリエステルはポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステルであることができる。

また、前記生分解性脂肪族系ポリエステルは、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリグリコール酸、ポリエステルカーボネート、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバリレートとの共重合体、及びポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体からなる群から選択された少なくとも 1 種であることができる。

本発明の成形体の製造方法は、ポリ乳酸系樹脂 75～25 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 25～75 質量%とを合計で 100 質量%含む樹脂組成物からなるシートであり、かつ該シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 45%以下である生分解性シートから、前記ポリエステルの融点以上、該ポリエステルの融点より 30℃高い温度未満の成形温度で成形体を形成することを特徴とする。

ここで、前記生分解性シートを、前記成形温度で成形した後、前記ポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以上、かつ前記ポリエステルの融点未満の温度で後結晶化させることができる。

本発明の生分解性シートの成形体は、上記の成形方法によって形成されたことを特徴とする。

#### 【0005】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について説明する。

本発明の生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂とポリエステルとを含む樹脂組成

物から成るシートである。ただしポリエステルは、ガラス転移温度が0℃以下であり、融点が配合されるポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度よりも高い温度であることが必要であり、かつ、形成されたシート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度は45%以下であることが必要である。また、ポリ乳酸系樹脂及びポリエステルの配合量は、ポリ乳酸系樹脂75～25質量%と特定のポリエステル25～75質量%とを合計で100質量%となるように配合することが必要である。ポリ乳酸系樹脂の配合量が75質量%を越えると耐熱性が悪くなり、25質量%より少ないと得られるシート及び成形体の剛性が劣る。

#### 【0006】

本発明に用いられるポリ乳酸系樹脂としては、構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸の両方である共重合体、すなわちポリ(DL-乳酸)や、これらの混合体が挙げられる。

#### 【0007】

本発明においては、耐熱性を向上させる等のために、少量の共重合成分として、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール等を用いることができる。また、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えばジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。

本発明に用いられるポリ乳酸系樹脂は、さらに $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸等の他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪族ジオール及び／又は脂肪族ジカルボン酸との共重合体であっても良い。

#### 【0008】

ポリ乳酸系樹脂に共重合される他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン等のラクトン類が挙



げられる。

ポリ乳酸系樹脂に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

#### 【0009】

ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は5万～40万の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは10万～25万である。ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量が5万を下回ると実用物性が発現されにくく、40万より上回ると熔融粘度が高すぎて成形加工性に劣ることがある。

#### 【0010】

ポリ乳酸系樹脂の重合法としては、縮合重合法、開環重合法など公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法ではL-乳酸又はD-乳酸、あるいはこれらの混合物を、直接脱水縮合重合して任意の組成を有するポリ乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、適宜選択された触媒、例えばオクチル酸スズ等を使用してポリ乳酸系樹脂を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性を有するポリ乳酸系樹脂を得ることができる。

#### 【0011】

本発明においてはポリ乳酸系樹脂に特定のポリエステルを配合することが、シート及びその成形体に耐熱性、耐衝撃性及び成形加工性を付与するために必要である。特定のポリエステルは、ガラス転移温度が0℃以下であり、融点が配合するポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度よりも高い温度である。一般にポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度は50℃～60℃であり、例えば融点が90℃以上のポリエステルであれば本発明の効果を発揮することができる。ポリエステルのガラス転移温度が0℃より高いと、耐衝撃性の改良効果が不十分となる。なお、耐衝撃性

の点からは、ポリエステルガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、ポリエステルの融点が配合するポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以下の温度では、シートや成形体の耐熱性が不十分な場合がある。

#### 【0012】

本発明においては、ポリエステルとして、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステルを使用することが好ましい。生分解性脂肪族系ポリエステルとしては、ポリヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族芳香族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

#### 【0013】

ここで用いられるポリヒドロキシカルボン酸としては、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ- $n$ -酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体が挙げられる。

脂肪族ポリエステル又は脂肪族芳香族ポリエステルに使用される、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。

上記に例示した各化合物の中からそれぞれ1種類以上を適宜選択して縮合重合することにより、脂肪族ポリエステル又は脂肪族芳香族ポリエステルを得ることができる。さらに、必要に応じてイソシアネート化合物等で分子量の増大を図り、所望のポリマーを得ることができる。

#### 【0014】

環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステルは、環状モノマーとして、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等の1種類又はそれ以上を重合することによって得られる。

合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体が挙げられる。

菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルとしては、アルカリゲネスユートロファスをはじめとする菌体内でアセチルコエンチーム A (アセチル CoA) により生合成される脂肪族ポリエステルが挙げられる。この菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルは、主にポリ- $\beta$ -ヒドロキシ酪酸 (ポリ 3HB) であるが、プラスチックとしての実用特性向上のために、ヒドロキシ吉草酸 (HV) を共重合し、ポリ (3HB-CO-3HV) の共重合体にすることが工業的に有利である。HV の共重合比率は、一般的に 0 ~ 40 mol % であることが好ましい。さらに、ヒドロキシ吉草酸のかわりに 3-ヒドロキシヘキサノエート、3-ヒドロキシオクタノエート、3-ヒドロキシオクタデカノエート等の長鎖のヒドロキシアルカノエートを共重合してもよい。

#### 【0015】

本発明に使用できる生分解性脂肪族系ポリエステルを例示すると、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリグリコール酸、ポリエステルカーボネート、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバリレートとの共重合体、及びポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートとの共重合体からなる群から選択された少なくとも 1 つである

#### 【0016】

本発明に係る樹脂組成物には、副次的添加剤を加えて様々な改質を行うことができる。副次的添加剤としては、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色料、静電剤、導電剤、離型剤、可塑剤、滑剤、無機フィラー、香料、抗菌剤、核形成剤等、及びその他類似のものが挙げられる。

#### 【0017】

本発明においては、ポリ乳酸系樹脂と特定のポリエステルとを所定の割合で配合したものを含む樹脂組成物からシートを形成することができる。但し、このシート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 45 % 以下であることが必要であり、20

%以下であることが好ましい。ポリ乳酸系樹脂の結晶化度が45%より大きいシートでは、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形等の成形は一応可能であるが、真空成形によって絞り比（ $L/D$ ：Lは成形品の深さ、Dは成形品の開口部径）が0.5以上の深絞り成形品や形状が複雑なブリスター成形品を形成すると、型賦形性が悪く、良好な成形品が得られない。

なお、シートの形成方法としては、一般的なシート形成方法を用いることができ、例えば、Tダイキャスト法による押出成形が挙げられる。ただし、ポリ乳酸系樹脂は吸湿性が高く、加水分解性も高いので、製造工程中の水管理が必要である。例えば、一軸押出機を用いて押出成形する場合には、真空乾燥器等により除湿乾燥した後に、製膜することが好ましい。またベント式二軸押出機を用いて押出成形する場合には、脱水効果が高いので効率的な製膜が可能であり、また複数押出機により多層シートを形成することもできる。

#### 【0018】

本発明の生分解性シートは、用途等に応じて適当な厚さに設定することができる。本発明の生分解性シートを用いて成形体を形成する場合には、成形体に要求される厚みのシートが選択される。例えば、鮮魚、精肉等の食品用トレーの場合には、シートの厚みが $100\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、シートとは、JISにおける定義上、薄く、一般にその厚さが長さや幅のわりには小さく平らな製品をいう。ところで、フィルムとは長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形で供給されるものをいう（JIS K 6900）。したがって、シートの中でも厚さの特に薄いものがフィルムであるといえるが、シートとフィルムの境界は定かではなく、明確に区別しにくいので、本願においては、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとし、「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとする。

#### 【0019】

本発明の生分解性シートは成形加工性に優れており、金型の加温を必要としないような温度で、かつ、短い成形サイクルで成形することができる。以下に、本発明の成形方法を説明する。

本発明の生分解性シートは真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プレス成形等の成形方法を用いて成形体を形成することができる。ただし、シートの温度が、生分解性シートを構成するポリエステル熔点 ( $T_{m1}$ ) 以上、かつ、このポリエステルの熔点より  $30^{\circ}\text{C}$  高い温度 ( $T_{m1} + 30^{\circ}\text{C}$ ) 未満の温度で成形することが好ましい。成形温度がポリエステルの熔点 ( $T_{m1}$ ) 未満であると、耐熱性や成形加工性が不十分となる場合があり、( $T_{m1} + 30^{\circ}\text{C}$ ) 以上であると形成時におけるシートのドロウダウンが問題となる場合がある。

#### 【0020】

本発明においては、得られた成形体に後結晶化処理を施すことが好ましい。後結晶化の方法は、用いたシートを構成するポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度以上、かつ用いたシートを構成するポリエステルの熔点未満の温度で行う。成形体を後結晶化させることにより、さらに耐熱性を向上させることができる場合がある。後結晶化処理前の成形体の耐熱性はポリエステルの熔点に支配されるが、後結晶化処理後の成形体の耐熱性はポリ乳酸系樹脂の熔点に支配される。例えば熔点が  $110^{\circ}\text{C}$  のポリエステルを用いた場合、後結晶化処理前の成形体の耐熱温度は  $110^{\circ}\text{C}$  以下であるが、後結晶化処理後の成形体の耐熱温度はポリ乳酸系樹脂の熔点近傍まで向上する。なお、ポリ乳酸系樹脂の熔点は、構造単位である L-乳酸、D-乳酸の混合割合によって異なるが、一般的には、約  $135^{\circ}\text{C} \sim 175^{\circ}\text{C}$  である。後結晶化の温度がポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より低い場合にはポリ乳酸系樹脂の結晶化がほとんど進まず、ポリエステルの熔点以上である場合には成形体に変形して寸法精度に問題が生じる。後結晶化に要する時間は特に限定はなく、配合割合等に応じて適宜選択されることが好ましい。

#### 【0021】

以上説明したように、本発明の生分解性シートを用いれば、金型をポリ乳酸系樹脂の結晶化近傍の温度（例えば、 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ ）に保持しなくても、すなわち、かかる温度より低い金型温度で、かつ短い成形サイクルで成形体を形成することができる。また、得られた成形体は耐熱性及び耐衝撃性に優れたものである。

#### 【0022】

本発明の生分解性シートを用いて様々な形状の成形体を形成することができる。成形体としては、例えば、弁当箱、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜・デザート・インスタントラーメン等の食品用のトレーやカップ、歯ブラシ・電池・医薬品・化粧品等の包装用容器、プリン・ジャム・カレー等のホットフィル容器、あるいは IC・トランジスター・ダイオード等の電子部品搬送用トレー、キャリアテープ等が挙げられる。

### 【0023】

#### 【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお実施例及び比較例に用いられる測定値及び評価方法を以下に示す。

### 【0024】

#### (1) 耐熱性の評価

生分解性シートから得られた成形体を、熱風循環式オーブンを用いて、80℃又は120℃で20分間熱処理を行い、成形体の容積減容率(%)を下記式にて算出した。なお、容積減容率が3%未満では優れており、6%以下では実用可能範囲であり、6%を超えると使用できない。

容積減容率＝

$$\{1 - (\text{熱処理後の成形体容積} / \text{熱処理前の成形体容積})\} \times 100$$

#### (2) 耐衝撃性①の評価

東洋精機(株)製のハイドロショット衝撃試験機(型式HTM-1)を用い、温度23℃で、直径が1/2インチの撃芯を3m/secの速度で生分解性シートに衝突させ、破壊に要したエネルギーを算出した。

#### (3) 耐衝撃性②の評価

生分解性シートから得られた成形体に水を充填し、開口部をシールして、1mの高さからコンクリート上に落下させ、成形体の破損の有無を調べた。

## (4) ガラス転移温度

JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法(DSC)にて昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でポリエステルのガラス転移温度を測定した。

## (5) 結晶化度の測定

JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法(DSC)にて昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で生分解性シート中のポリ乳酸系樹脂又は成形体中のポリ乳酸系樹脂に起因する結晶融解熱量( $\Delta H_m$ )及び結晶化熱量( $\Delta H_c$ )を測定し、下記式によりポリ乳酸系樹脂の結晶化度(%)を算出した。

$$\text{結晶化度} = (\Delta H_m - \Delta H_c) / (92.8 \times \text{シート中のポリ乳酸系樹脂の割合}) \times 100$$

## (6) 成形性の評価

$\phi 75\text{mm}$ 、深さ $100\text{mm}$ 、絞り比 $1.33$ の成形金型(金型温度 $25^{\circ}\text{C}$ )を用いて真空成形(真空度: $-70\text{cmHg}$ )を行い、成形体の型賦形状態を観察し、3段階で評価を行った。評価基準は、良好な形状の成形体が形成されている場合を「○」、実用可能なレベル程度の成形体が形成されている場合を「△」、不良形状の成形体が形成されている場合を「×」で示した。

## 【0025】

## (実施例1)

ピューラックジャパン社製のL-ラクチド(商品名:PURASORB L)  $100\text{kg}$ に、オクチル酸スズ $15\text{ppm}$ を添加したものを、攪拌機と加熱装置を備えた $500\text{L}$ バッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、 $185^{\circ}\text{C}$ 、攪拌速度 $100\text{rpm}$ で、 $60$ 分間重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを3段階備えた三菱重工(株)製の $40\text{mm}\phi$ 同方向2軸押出機に供給し、ベント圧 $4\text{Torr}$ で脱揮しながら、 $200^{\circ}\text{C}$ でストランド状に押出してペレット化した。

得られたポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は20万であり、L体含有量は99.5%であった。またDSCによる融点は171℃、ガラス転移温度は58℃であった。

得られたポリ乳酸系樹脂と、生分解性脂肪族系ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製の商品名「ビオノーレ1903」、融点：110℃、ガラス転移温度：-40℃）とを、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝70質量％／30質量％の割合で混合し、同方向二軸押出機に供給し、熔融混練してストランド状に押出した後、ペレタイザーでカットしてペレットを得た。次いで、得られたペレットを70℃で8時間乾燥した後、単軸押出機に供給し、Tダイから押出して厚み400μmの生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は11%であった。

次に、得られた生分解性シートを用いて成形体を形成した。すなわち、φ75mm、深さ100mm（絞り比1.33）の成形金型（金型温度25℃）を用いて、表1に示すシート温度120℃、真空圧が-70cmHgの条件下で真空成形を行い、生分解性の成形体を得た。得られた成形体について、80℃×20minでの耐熱性、耐衝撃性①、耐衝撃性②及び成形性の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0026】

##### （実施例2）

ポリ乳酸系樹脂と生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量を、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝60質量％／40質量％に変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は10%であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0027】

##### （実施例3）

ポリ乳酸系樹脂と生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量を、ポリ乳酸系樹脂



／生分解性脂肪族系ポリエステル＝50質量％／50質量％に変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8％であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0028】

##### (実施例4)

ポリ乳酸系樹脂と生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量を、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝40質量％／60質量％に変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は10％であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0029】

##### (実施例5)

生分解性脂肪族系ポリエステルとしてポリブチレンアジペートテレフタレート（BASF社製の「Ecoflex」、融点：109℃、ガラス転移温度：－30℃）を用い、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝70質量％／30質量％とした以外は実施例1と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8％であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0030】

##### (実施例6)

ピューラックジャパン社製のL-ラクチド（商品名：PURASORB L）90kg及び同社製のDLラクチド（商品名：PURASORB DL）10kg

g に、オクチル酸スズ 15 ppm を添加したものを、攪拌機と加熱装置を備えた 500 L バッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度 100 rpm で、60 分間重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを 3 段備えた三菱重工（株）製の 40 mm  $\phi$  同方向 2 軸押出機に供給し、ベント圧 4 Torr で脱揮しながら、200℃でストランド状に押出してペレット化した。

得られたポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は 20 万であり、L 体含有量は 94.8% であった。また DSC による融点は 165℃、ガラス転移温度は 56℃ であった。

得られたポリ乳酸系樹脂と、生分解性脂肪族系ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製の商品名「ビオノーレ 1903」、融点：110℃、ガラス転移温度：-40℃）とを、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝60 質量％／40 質量％の割合で混合し、同方向二軸押出機に供給し、溶融混練してストランド状に押出した後、ペレタイザーでカットしてペレットを得た。次いで、得られたペレットを 70℃で 8 時間乾燥した後、単軸押出機に供給し、T ダイから押出して厚み 400  $\mu$ m の生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 4% であった。

次に、得られた生分解性シートを用いて実施例 1 と同様にして成形体を形成した。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0031】

##### （実施例 7）

実施例 2 で得られた成形体について、70℃で 8 時間、後結晶化処理を行い、後結晶化した成形体を得た。得られた成形体のポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 45% であった。得られた成形体について、120℃ $\times$ 20 min での耐熱性、耐衝撃性①、耐衝撃性②及び成形性の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0032】

##### （実施例 8）

実施例 1 で得られたポリ乳酸系樹脂と、生分解性脂肪族系ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製の商品名「ビオノーレ 1903

」、融点：110℃、ガラス転移温度：-40℃）とを、ポリ乳酸系樹脂／生分解性脂肪族系ポリエステル＝70質量％／30質量％の割合で混合し、同方向二軸押出機に供給し、熔融混練してストランド状に押出した後、ペレタイザーでカットしてペレットを得た。次いで、得られたペレットを70℃で8時間乾燥した後、単軸押出機に供給し、Tダイから押出した後、110℃のキャストロールに接触させて厚み400μmの生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は43％であった。

次に、得られた生分解性シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0033】

【表 1】

配合割合 (質量%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	A*1	70	60	50	40	70	60	70
結晶化度 (%)	B*2	30	40	50	60	30	40	30
	シート	11	10	8	10	8	10	43
成形温度*3 (°C)	成形体	—	—	—	—	—	45	—
	成形温度*3 (°C)	120	120	120	120	120	120	120
耐熱性 容積減容率(%)	耐熱性	1.1	1.0	0.9	0.9	1.3	1.2	0.3
	耐衝撃性① (Kgf・mm)	108	150	230	301	140	162	100
耐衝撃性②	耐衝撃性②	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず	破壊せず
	成形性の評価	○	○	○	○	○	○	△
後結晶化	後結晶化	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし

注) \*1 ポリ乳酸系樹脂：ガラス転移温度 58℃、融点 171℃

但し、実施例 6 は、ガラス転移温度 56℃、融点 165℃

\*2 生分解性脂肪族系ポリエステル：「ピオノーレ 1903」(ガラス転移温度 -40℃、融点 110℃)  
又は「Ecoflex」(ガラス転移温度 -30℃、融点 109℃)

\*3 成形温度：成形時の生分解性シートの温度

【0034】

## (比較例 1)

実施例 1 で得られたポリ乳酸系樹脂を同方向二軸押出機に供給し、熔融混練してストランド状に押出した後、ペレタイザーでカットしてペレットを得た。次いで、得られたペレットを 70℃で 8 時間乾燥した後、単軸押出機に供給し、T ダイから押出して、厚み 400  $\mu$ m の生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 6% であった。

次に、得られた生分解性シートを用いて成形体を形成した。すなわち、 $\phi$  75 mm、深さ 100 mm (絞り比 1.33) の成形金型 (金型温度 25℃) を用いて、表 2 に示すシート温度 80℃、真空圧が -70 cmHg の条件下で真空成形を行い、生分解性の成形体を得た。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

## 【0035】

## (比較例 2)

ポリ乳酸系樹脂と生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量を、ポリ乳酸系樹脂 / 生分解性脂肪族系ポリエステル = 80 質量% / 20 質量% に変更した以外は実施例 1 と同様にして、生分解性シートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 8% であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例 1 と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

## 【0036】

【表 2】

		単位	比較例 1	比較例 2
配合割合	A <sup>*4</sup>	質量%	100	80
	B <sup>*5</sup>		0	20
結晶化度	シート	%	6	8
	成形体		—	—
成形温度 <sup>*3</sup>		℃	80	120
耐熱性	容積減容率	%	99.8	10.1
耐衝撃性	耐衝撃性①	Kgf・mm	12	150
	耐衝撃性②	—	割れ	破壊せず
成形性	成形体の型賦形性	—	○	○
後結晶化		—	なし	なし

注) \*3 成形温度: 成形時の生分解性シートの温度

\*4 ポリ乳酸系樹脂: ガラス転移温度58℃、融点171℃

\*5 生分解性脂肪族系ポリエステル:

「ピオノーレ1903」(ガラス転移温度-40℃、融点110℃)

### 【0037】

表1及び表2から、実施例1～7は耐熱性、耐衝撃性、成形性の全てにおいて優れており、良好な成形体が通常の成形サイクルで得られることがわかった。特に実施例7については、後結晶化の効果により耐熱性が向上し、生分解性脂肪族系ポリエステルの融点以上の耐熱性を有していることがわかった。また、実施例8は、耐熱性、耐衝撃性に優れており、成形性も実用可能なレベルであることが分かった。なお、実施例1～8で得られたシートは生分解性であり環境問題を発生しないものであった。

一方、比較例1では生分解性脂肪族系ポリエステルが含まれていないために耐熱性、耐衝撃性に問題があった。比較例2では生分解性脂肪族系ポリエステルの配合量が少ないため耐熱性が劣っていた。

### 【0038】

**【発明の効果】**

以上詳しく説明したように、本発明によれば、生分解性であり、かつ、優れた耐熱性、耐衝撃性及び成形性を有する生分解性シートを提供することができる。また、本発明の生分解性シートを用いて成形体を形成すれば、金型温度をポリ乳酸系樹脂の結晶化近傍（80℃～130℃）に保持する必要はなく、常温の金型でも耐熱性のある成形体を得られ、通常の成形サイクルでの成形が可能である。すなわち、ポリ乳酸系樹脂と特定のポリエステルとを所定割合で配合し、得られたシート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度を規定することにより、従来の問題点である、①成形サイクルが長くなり製造コストが高くなること、②金型を加温するための設備等が必要であること等が解消された。また、本発明の生分解性シートを用いれば、真空成形、圧空成形、真空圧空成形及びプレス成形等の成形が可能であり、特に真空成形機で深絞り成形体や複雑な形状のブリスター成形体を形成しても良好な成形体を得られる。また、特定の条件下で成形することで、耐熱性、耐衝撃性及び型賦形性に優れた成形体を提供することができ、特定の条件下で成形体を後結晶化することで、さらに耐熱性に優れた成形体を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境問題を発生しない、耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ、深絞り成形や複雑な形状のプリスター成形も可能な生分解性シートを提供すること。また、この生分解性シートを用いた成形体とその成形体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 生分解性シートは、ポリ乳酸系樹脂 7 5 ～ 2 5 質量%と、ガラス転移温度が 0℃以下、融点が配合するポリ乳酸系樹脂のガラス転移温度より高いポリエステル 2 5 ～ 7 5 質量%とを合計で 1 0 0 質量%含む樹脂組成物から成るシートであり、かつシート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度が 4 5 %以下である。また、成形体の製造方法は、この生分解性シートを、脂肪族系ポリエステルの融点以上、融点より 3 0℃高い温度未満の温度で成形する工程を含む。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 1 9 8 8 2 9
受付番号	5 0 2 0 0 9 9 7 6 6 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 7 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 7月 8日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 1 9 8 8 2 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 1 7 2 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 6 日

新規登録

住 所  
氏 名

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
三菱樹脂株式会社